

Nikel(II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kapta *Cladophora crispata* ile Giderilmesi

Ayla ÖZER, Dursun ÖZER
Fırat Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
23279 Elazığ-TÜRKİYE

Geliş Tarihi 09.03.1998

Özet

Bu çalışmada, nikel(II) iyonlarının yeşil alglerden inaktif *Cladophora crispata*'ya adsorpsiyonu kesikli çalışan karıştırmalı bir kapta incelendi. Başlangıç pH'sı, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişiminin adsorpsiyon hızına etkileri araştırılarak; en uygun ortam koşulları; başlangıç pH'sı 5.0, sıcaklık 25°C, başlangıç metal iyon derişimi 200 mg/L ve mikroorganizma derişimi 1.00 g/L olarak belirlendi. Farklı başlangıç pH ve sıcaklık değerlerinde Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirildi; deneysel verilerin bu izoterm modellerine çok iyi uyduğu gözlemlendi. Nikel(II) iyonlarının iki kademeli kesikli kaptaki adsorpsiyonu optimum şartlarda gerçekleştirildi. Farklı "alg derişimi (X_0)/nikel(II) içeren atık su hacmi (V_0)" oranlarında, dengede adsorblanmadan kalan nikel(II) iyon derişimleri, izoterm sabitlerini kullanarak geliştirilen modellerden hesaplandı. Deneysel ve teorik olarak hesaplanan denge derişimleri karşılaştırıldı.

Anahtar Sözcükler: *Cladophora crispata*, ağır metal adsorpsiyonu, adsorpsiyon izotermi, denge, işletme doğrusu.

The Removal of Nickel(II) Ions By *Cladophora crispata* In A Two-staged Batch Reactor

Abstract

The effects of adsorption conditions on the adsorption of nickel(II) ions to inactivated *Cladophora crispata*, a green algae, were investigated in an agitated batch reactor. The optimum initial pH, temperature, initial metal ion concentration and microorganism concentration were found to be 5.0, 25 °C, 200 mg/L and 1.00 g/L, respectively. The Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were developed at different initial pH and temperature values. It was observed that the experimental data fitted both the Freundlich and Langmuir isotherm models. Under optimum adsorption conditions, the adsorption of nickel(II) ions to *C. crispata* was investigated in a two-stage batch reactor. For different ratios of algae concentration (X_0) to volume water containing nickel(II) (V_0), the residual nickel(II) ion concentrations at the equilibrium were calculated from models developed using the isotherm constants. Then, the experimental values were compared with the theoretical values.

Key Words: *Cladophora crispata*, heavy metal adsorption, adsorption isotherms, equilibrium, operation line.

Giriş

Pekçok endüstri atık suları suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, cıva, arsenik, demir ve krom gibi ağır metalleri içerir. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerinin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber temelde metal iyonun kimyasal olarak çöktürülmesine dayanır. Ekonomik ve pratik olmayan bu yöntemler atık sudaki aşırı metal kirliliğini kabul edilebilir seviyelerde azaltmak için kullanılır. Ancak endüstriyel atık suların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması kullanımda bu metaller için ikincil bir kaynak oluşturabilir. Bu amaçla atık sulardaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve geri kazanımında mikroorganizmaların kullanılması mümkündür (Ting ve arkadaşları 1989, Tsezos ve arkadaşları, 1988). Ayrıca atık sularda üreyerek biyolojik kirliliğe neden olan alglerin kalıcı kirleticilerden ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılması ile bir kirlilik ile diğer kirliliğin giderilmesi de mümkündür.

Yaşayan veya yaşamayan mikroorganizmalar seçici olarak atık sulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptir (Khummongkol ve arkadaşları, 1982; Peterson ve arkadaşları, 1991; Kuyucak ve Volesky, 1989). Mikroorganizmanın üreme ve metali bağlamada ortam koşullarının aynı olmaması ayrıca metal iyon derişimlerinin çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının mikroorganizma tarafından adsorbe edildiği zaman mikroorganizma üremesinin inhibe oluşu canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalar getirmektedir. Bu nedenlerle yaşamayan mikroorganizmaların metal adsorbsiyonunda kullanımı düşünülmüş; ısı etkisi ile öldürülen mikroorganizmanın hücre yapısındaki bazı değişikliklerin adsorbsiyonu olumlu yönde etkileme-

siyle yaşamayan biyokütlenin yaşayan hücrelerinden daha fazla miktarda metali adsorbladığı gözlenmiştir (Kuyucak ve Volesky, 1987).

Bir çözeltiden mikrobiyal biyokütle ile metalin geri kazanımı biyosorpsiyon olarak adlandırılır (Tsezos ve Volesky, 1981). Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir. Birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorbsiyon) veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorbsiyondur.

Biyosorpsiyon ile metallerin ayrılması hücre duvarı bileşenleri ve metal arasındaki etkileşimin sonucudur. Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif yüklü reaksiyon alanları ile kompleks yaparak adsorplanabilecekleri gibi bazı mikroorganizmalar hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyerek çözeltiden metal iyonlarını bağlayabilirler (Shumate ve arkadaşları, 1978). Ayrıca hücre duvarındaki proteinler iyonları bağlamak için fonksiyonel gruplarını ve peptid bağlarını da tercih edebilirler (Kuyucak ve Volesky, 1988).

Bu çalışmada nikel(II) iyonlarının inaktif *C. crispata*'ya adsorbsiyonu iki kısımda incelendi: Birinci kısımda kesikli karıştırmalı kaptaki adsorbsiyona ortam koşullarının etkisi araştırılarak, Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri geliştirildi. İkinci kısımda ise iki kademeli kesikli kaptaki adsorbsiyonu incelenerek, deneysel izoterm sabitlerini kullanarak herbir kademe sonundaki denge metal iyon derişimlerini hesaplamak için model geliştirildi.

Matematiksel Model

Ağır metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen tersinir bir taşınım olayıdır. Adsorbsiyon izotermi sabit sıcaklıkta birim adsorblayıcı kütlede adsorblanmış metal miktarı (q_d) ve çözeltide kalan metal iyon derişimi (C_d) arasındaki denge ilişkisini gösterir.

Biyosorpsiyon dengesi Freundlich ve Langmuir adsorbsiyon izoterm eşitlikleri ile gösterilebilir:

$$q_d = K_f(C_d)^{1/n} \quad (1)$$

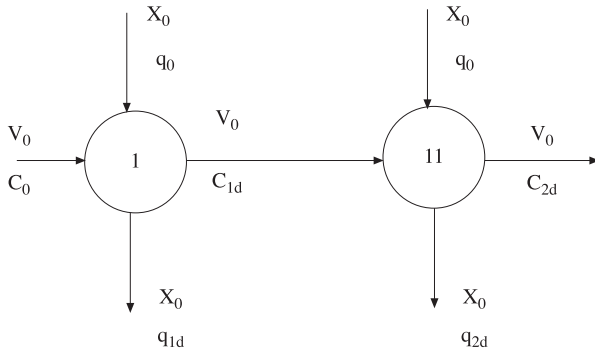
$$q_d = Q^0 b C_d / (1 + b C_d) \quad (2)$$

K_f, n, Q^0 ve b değerlerini tayin etmek için bu eşitlikler doğrusallaştırılır. Freundlich eşitliğinin

doğrusallaştırılması ile eğimi $1/n$ ve kayması $\ln K_f$, olan bir doğru elde edilir. K_f , adsorbentın adsorbsiyon kapasitesini, n ise (adsorbsiyon şiddeti) adsorbsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir. Langmuir eşitliğinin doğrusal şekli eğimi $1/Q^0b$ ve kayması $1/Q^0$ olan bir doğru denklemdir. Q^0 , adsorblayıcı yüzeyinin tek tabaka halinde tamamen kaplanması durumunda birim adsorblayıcı kütlede adsorlananın miktarını, b ise adsorbsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti gösterir.

Seri halindeki kesikli karıştırmalı reaktördeki adsorbsiyon çok kademeli denge işlemi olarak düşünülebilir. Denge işlemi, Eşitlik 1 ve 2 ile gösterilen denge eşitliği ve çözünen kütle dengesine bağlıdır. Belli metal derişimli (C_0) ve belli hacimdeki atık sudan (V_0) istenilen arıtım tek kademede sağlanamazsa, çok kademeli reaktörler kullanılabilir. Tek kademede fazla miktarda biyosorbent ile sağlanan arıtım, az miktardaki biyosorbent ile çok kademeli proseslerde daha ekonomik olarak sağlanabilir (Treybal, 1981).

Eşit miktardaki çözelti (V_0) aynı miktardaki adsorbent ile muamele edildiği zaman (X_0) çözeltinin çözünen derişimi C_0 'dan C_{2d} 'ye azalır (Şekil 1). Metal iyonu için birinci kademede kütle dengesi;



Şekil 1. İki kademeli kesikli kaptaki adsorbsiyonun şematik gösterimi

$$V_0(C_0 - C_{1d}) = X_0(q_{1d} - q_0) \quad (3)$$

ikinci kademe için;

$$V_0(C_{1d} - C_{2d}) = X_0(q_{2d} - q_0) \quad (4)$$

Eşitlik 3 ve 4 birinci ve ikinci kademe için yeniden düzenlenebilir:

$$(C_0 - C_{1d}) = X_0/V_0(q_{1d} - q_0) \quad (5)$$

$$(C_{1d} - C_{2d}) = X_0/V_0(q_{2d} - q_0) \quad (6)$$

Her bir reaktörde başlangıçtaki birim mikroorganizma kütlede adsorblanan metal miktarı (q_0) 0.0'a eşittir. Eşitlik 5 ve 6 sırasıyla birinci kademe için (C_0, q_0) ve (C_{1d}, q_{1d}) noktalarından, ikinci kademe için (C_{1d}, q_0) ve (C_{2d}, q_{2d}) noktalarından geçen işletme doğrularını verir. Her bir kademede kullanılacak mikroorganizma miktarları eşitse, işletme doğruları paralel ve eğimi $-X_0/V_0$ olacaktır.

Freundlich eşitliğindeki q_d ifadesi her bir kademe için Eşitlik 5 ve 6'da yerine yazılırsa

$$y = X_0/V_0 = (C_0 - C_{1d})/K_f C_{1d}^{1/n} \quad (7)$$

$$y = X_0/V_0 = (C_{1d} - C_{2d})/K_f C_{2d}^{1/n} \quad (8)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlik 7 ve 8 birinci ve ikinci kademe için yeniden düzenlenirse Eşitlik 9 ve 10 elde edilir.

$$C_0 = C_{1d} + y \cdot K_f C_{1d}^{1/n} \quad (9)$$

$$C_{1d} = C_{2d} + y \cdot K_f C_{2d}^{1/n} \quad (10)$$

Eşitlik 9 ve 10'un deneme yanılma metodu ile çözümünden birinci ve ikinci kademe sonundaki denge metal iyon derişimleri elde edilir (Treybal, 1981).

İstenilen arıtım için toplam adsorbent miktarı Eşitlik 11'den hesaplanabilir.

$$2X_0/V_0 = (1/K_f)((C_0 - C_{1d})/C_{1d}^{1/n} + (C_{1d} - C_{2d})/C_{2d}^{1/n}) \quad (11)$$

Langmuir eşitliğindeki q_d ifadesi her bir kademe için Eşitlik 5 ve 6'da yerine yazılırsa

$$y = X_0/V_0 = (C_0 - C_{1d})/(Q^0bC_{1d}/1 + bC_{1d}) \quad (12)$$

$$y = X_0/V_0 = (C_{1d} - C_{2d})/(Q^0bC_{2d}/1 + bC_{2d}) \quad (13)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlikler yeniden düzenlenirse; birinci kademe için

$$bC_{1d}^2 + (1 - bC_0 + Q^0yb)C_{1d} - C_0 = 0 \quad (14)$$

ikinci kademe için

$$bC_{2d}^2 + (1 - bC_{1d} + Q^0yb)C_{2d} - C_{1d} = 0 \quad (15)$$

elde edilir. Eşitlik 14 ve 15'in analitik çözümünden elde edilecek pozitif kök sırasıyla birinci ve ikinci kademe için dengedeki metal iyon derişimlerini (C_{1d}, C_{2d}) verir.

Materyal ve Metod

Mikroorganizma ve metal çözeltilisinin hazırlanması
Bu çalışmada kullanılan yeşil alglerden *Cladophora crispata* Fırat Üniversitesi Balık Yetiştirme Çiftliği kanallarından toplanıp temizlendikten sonra 90 °C'de kurutulmuş inaktive edildi. Daha sonra bir miktar saf suda bekletilip blenderde parçalanarak 10 g/l derişiminde stok alg çözeltisi hazırlandı.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan nikelin 1 g/l'lik stok çözeltisi NiCl₂ · 6H₂O'dan sulu asidik ortamda hazırlandı. Çözelti pH'ları seyreltik hidroklorik asit ve sodyumhidroksit ile ayarlandı. Çalışmalarda alg ve nikel çözeltileri stok çözeltilerden gerekli seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

Optimum ortam koşullarını belirleme çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları 100 ml çalışma hacmindeki 250 ml'lik erlenlerin kullanıldığı sabit sıcaklık ve karıştırma hızında (150 rpm) çalışabilen bir çalkalayıcıda gerçekleştirildi.

Kesikli karıştırmalı kapdaki, alg derişimi değişimi dışındaki, adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon çözeltisindeki inaktif mikroorganizma derişimi 1.0 g/l olacak şekilde; 10 g/l inaktif hücre derişimli stok çözeltiden 10 ml alınarak, 90 ml metal içeren çözeltiye eklenip 100 ml'lik adsorpsiyon ortamı hazırlandı. Adsorpsiyondan önceki başlangıç metal iyon derişimi daha önceden tayin edildi. Algin metal çözeltilisine eklendiği an t=0 anı olarak alındı. Karışma anı ve daha sonra beşer dakika aralıklarla örnekler alınarak 5000 devir/dakika'da 3 dakika süre ile santrifüjlendi. Sıvı kısımdaki adsorblanmayan nikel(11) iyon derişimi Atomik Adsorpsiyon Spektrometresinde tayin edildi. Zamana karşı adsorblanan nikel(11) iyon derişimleri grafiğe geçirildi ve elde edilen eğriye t=0 noktasında çizilen teğetin eğimi (dC_{ad}/dt) adsorblayıcı derişimine bölünerek başlangıç adsorpsiyon hızları hesaplandı.

Adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi ve kademeli kesikli kaptaki adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon izotermelerini oluşturmak için; sabit mikroorganizma derişiminde, farklı pH ve sıcaklık değerlerinde başlangıç metal iyon derişimlerinin 10-100 mg/l aralığındaki değerlerinde deneyler tekrarlandı. Denge halinde ortamda adsorblanmadan kalan metal iyon derişimleri tayin edildi.

İki kademeli adsorpsiyon deneyleri çalışma hacmi 400 cm³ olan seri halindeki iki kesikli karıştırmalı kaptaki gerçekleştirildi. Kesikli karıştırmalı kapdaki adsorpsiyon çalışmalarında uygulanan işlemler, opti-

mum koşullarda, 50 ve 100 mg/L başlangıç nikel(11) iyon derişimi için, birinci reaktörde tekrarlandı. Daha sonra birinci kaptaki çözelti santrifüjlenerek, sıvı kısım mikroorganizmadan ayrıldı. Sıvı kısım ikinci kaba aktarılarak, birinci reaktörde uygulanan işlemler tekrarlandı. Örnek alma ve analiz yöntemi kesikli karıştırmalı kaptaki adsorpsiyon deneyleri ile aynıdır.

Sonuçlar ve Tartışılması

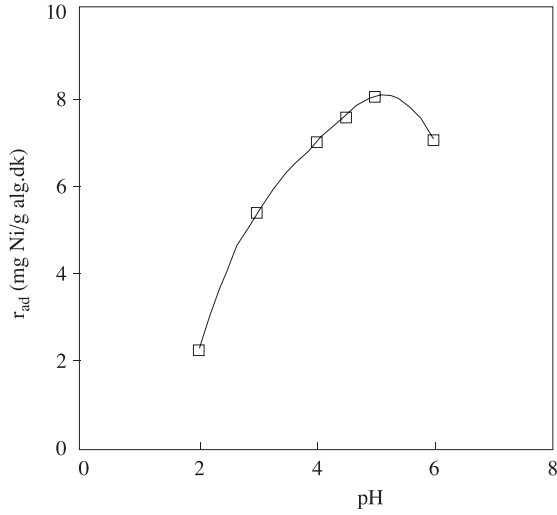
Ortam koşullarının başlangıç adsorpsiyon hızına etkisi

Nikel(11) iyonlarının inaktif *Cladophora crispata*'ya adsorpsiyonuna pH, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve alg derişiminin etkisi başlangıç adsorpsiyon hızları izlenerek kesikli karıştırmalı bir kaptaki araştırıldı. Adsorpsiyon ortamının pH'sı ağır metal iyonlarının mikroorganizma yüzeyine adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir. Nikel(11) iyonlarının inaktif *Cladophora crispata*'ya adsorpsiyonunda düşük pH'larda başlangıç adsorpsiyon hızlarının düşük olduğu; pH'nın 5.0 değerinde optimum, daha yüksek pH'larda ise hızların azaldığı gözlemlendi (Şekil 2). Farklı pH'larda farklı hızların elde edilmesi metal iyonları ile alg hücrelerinin kimyasal etkileşiminin bir sonucudur. Düşük pH'larda, hücre yüzey yükü pozitif ve H₃O⁺ iyonları hücreye bağlanmak için pozitif metal katyonlarının ile yarıştıklarından hızı azaltıcı etki gösterirler. Hücrelerin izoelektrik noktaları üzerindeki pH değerlerinde, hücre yüzeyi net negatif yüke sahiptir. Karboksil, fosfat, imidazol ve amino grupları gibi ligandların iyonik hali metal katyonlarının alge bağlanmasını hızlandırır (Sağ arkadaşları, 1995).

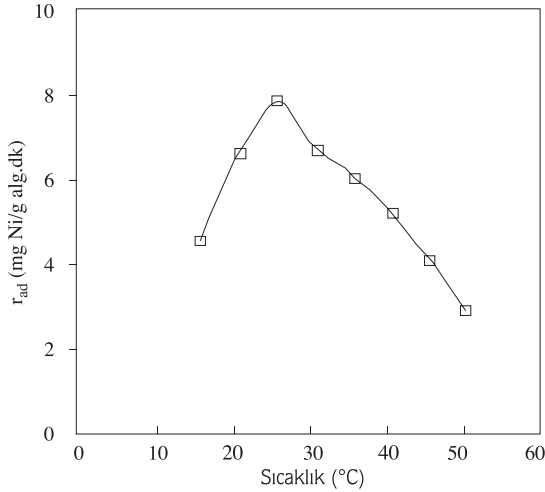
Nikel(11) iyonları için optimum adsorpsiyon sıcaklığı 25°C olarak belirlendi. (Şekil 3). Düşük sıcaklıklardan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle hızlar artmakta, 25°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda ise adsorpsiyonun ekzotermik özelliğinden dolayı hızlar azalmaktadır. Ağır metal iyonlarının mikroorganizmalara zayıf bağlarla bağlanması pasif veya fiziksel adsorpsiyonun bir sonucudur. Yüksek sıcaklıklarda bu bağlar kopar ve adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayı desorpsiyonun önemi artarak hızı azaltıcı etki gösterir.

Düşük başlangıç nikel(11) iyon derişimlerinden başlayarak başlangıç metal iyon derişiminin artırılması ile adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli derişim farkının artışı sonucu hızlar

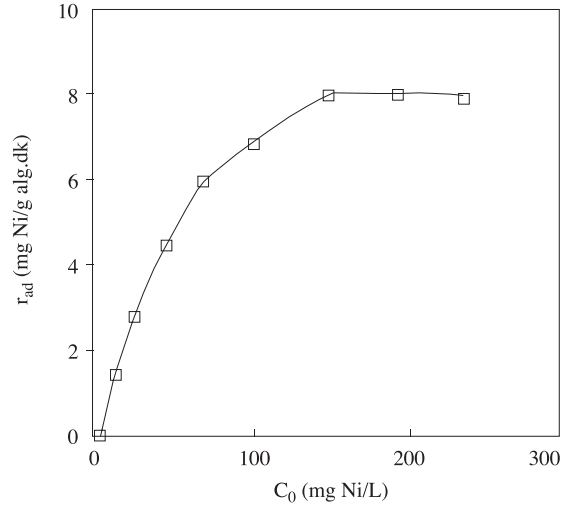
artmakta, 200 mg/l başlangıç nikel(11) iyon derişiminden sonra mikroorganizma yüzeyinin metal iyonlarınca doygunluğa erişmesiyle hızlar yaklaşık sabitleşmektedir (Şekil 4). Nikel(11) iyonlarının *C. crispata*'ya adsorbsiyonunda olduğu gibi, düşük metal iyon derişimlerinde hızın derişim ile birinci dereceden, yüksek derişimlerde ise derişimden bağımsız ve sabit bir değere ulaşması doygunluk tipi reaksiyon hızı olarak tanımlanmaktadır (Carberry, 1976).



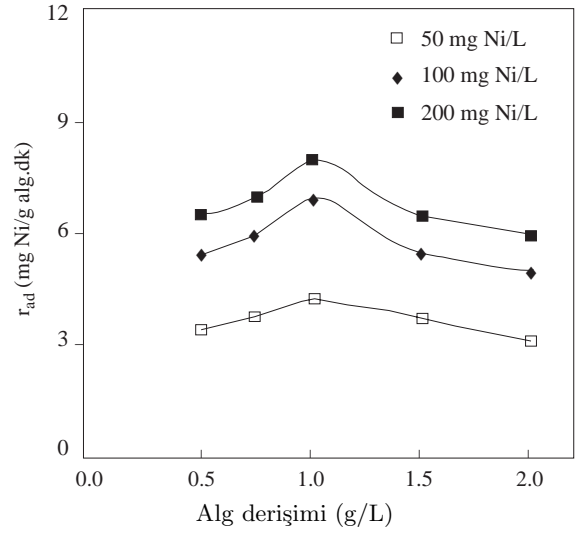
Şekil 2. Başlangıç pH'sının başlangıç adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0=1.0g/L$, $C_0=200$ mg/L, $T=25$ °C, Karıştırma hızı = 150 rpm)



Şekil 3. Sıcaklığın başlangıç adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0=1.0g/L$, $C_0=200$ mg/L, pH=5.0, Karıştırma hızı = 150 rpm)



Şekil 4. Başlangıç nikel(11) iyon derişiminin başlangıç adsorbsiyon hızına etkisi ($X_0=1.0g/L$, $T=25$ °C, Karıştırma hızı = 150 rpm)



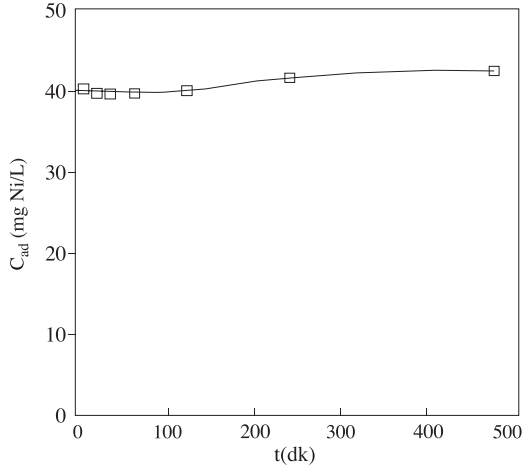
Şekil 5. Farklı nikel(11) iyon derişimlerinde alg derişiminin başlangıç adsorbsiyon hızına etkisi (pH=5.0, $T=25$ °C, Karıştırma hızı = 150 rpm)

Farklı başlangıç nikel(11) iyon derişimlerinde, adsorbsiyon ortamındaki alg miktarının 1.0 g/L 'ye kadar artırılması ile adsorbsiyon için gerekli yüzey alanının artması sonucu adsorbsiyon hızları artmakta; yüksek alg derişimlerinde topaklaşmaların oluşması metal iyonları ile mikroorganizma hücrelerinin etkileşimini azaltarak başlangıç adsorbsiyon hızlarını azaltmaktadır (Şekil 5).

Adsorbsiyon izotermelerinin elde edilmesi

Farklı başlangıç pH ve sıcaklıklarda nikel(11) iyonlarının *C. crispata*'ya adsorbsiyonunda Freundlich

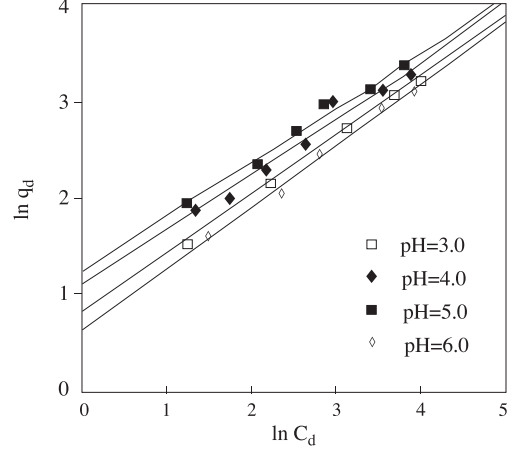
ve Langmuir izotermelerini geliştirmek için sabit alg derişiminde, başlangıç metal iyon derişimleri değiştirilerek bir seri deney yapıldı ve dengede birim adsorblayıcı kütlesinde adsorblanan metal miktarları (q_d ; mg Ni/g alg) ile ortamda kalan metal iyon derişimleri (C_d ; mg/L) tayin edildi. Nikel(11) iyonlarının *C. crispata*'ya adsorbsiyonunda, adsorbsiyon dengesinin 15-20 dakikada kurulduğu daha sonra adsorblanan metal iyon derişimlerinin zamanla değişmediği gözlemlendi (Şekil 6).



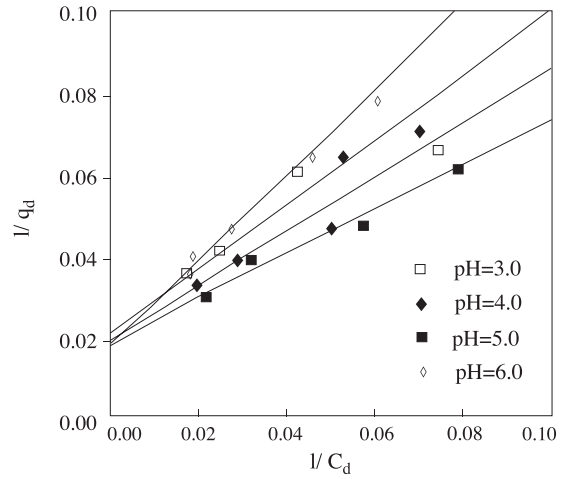
Şekil 6. Adsorblanmış nikel(11) iyon derişiminin zamanla değişimi ($X_0=1.0\text{g/L}$, $C_0=100\text{ mg/L}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, Karıştırma hızı = 150 rpm)

Nikel(11) iyonlarının *C. crispata*'ya adsorbsiyonunda farklı başlangıç pH'lardaki Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 7 ve 8'de, farklı sıcaklıklardaki Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 9 ve 10'da, izoterm sabitleri ise Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'den görüldüğü gibi, en yüksek adsorbsiyon kapasitesi başlangıç pH'sının 5.0 ve sıcaklığın 25 °C değerinde elde edilmiştir. Bu ise hız verilerinden elde edilen optimum ortam koşullarını doğrular niteliktedir. Ayrıca nikel(11) iyonlarının *C. crispata*'ya adsorbsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermine çok iyi uyduğu Tablo 1'den görülmektedir. K_f ve n 'nin büyüklüğü atık sudaki nikel(11) iyonlarının *C. crispata* ile kolaylıkla uzaklaştırılabileceğini gösterir. K_f biyosorbent adsorbsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür, n ise adsorbsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir. n 'nin 1'den küçük değerlerinde yüzey tabakası arasındaki kuvvetler birbirlerini çekerler; 1'den büyük değerlerinde ise bu kuvvetler birbirlerini iterler (McCabe vd., 1993, Hayward vd., 1964). Nikel(11) iyonlarının *C. crispata*'ya adsorb-

siyonunda n değerlerinin 1'den büyük olması alg yüzeyindeki tabakalar arasındaki kuvvetlerin birbirlerini itmesi sonucu iyonların alge adsorbsiyonla ve Q^0 değerlerinin q_d değerlerinden büyük olması ise nikel(11) iyonlarının alg yüzeyine tek tabaka halinde bağlandığını göstermektedir.



Şekil 7. Farklı başlangıç pH-değerlerinde Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0=1.0\text{g/L}$, $C_0=100\text{ mg/L}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, Karıştırma hızı = 150 rpm)



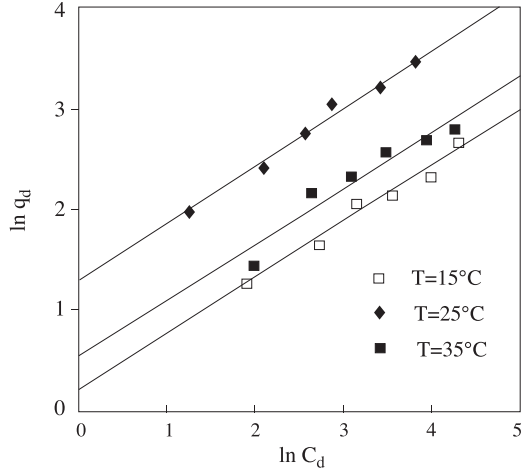
Şekil 8. Farklı başlangıç pH-değerlerinde Langmuir modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0=1.0\text{g/L}$, $C_0=100\text{ mg/L}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, Karıştırma hızı = 150 rpm)

İki kademeli kesikli reaktörlerdeki metal biyosorbisyon deneyleri kesikli kaptaki optimum şartlarda gerçekleştirildi. Farklı başlangıç nikel(11) iyon derişimlerinde birinci ve ikinci reaktörü terkeden akımdaki denge metal iyon

derişimleri, optimum koşullardaki deneysel K_f ve n değerleri Eşitlik 9 ve 10'da, Q^0 ve b değerleri ise Eşitlik 14 ve 15'de kullanılarak hesaplandı. Herbir kademeyi terkeden akımdaki nikel(11) iyon derişimlerinin deneysel ve hesaplanmış değerleri (C_{1d}, C_{2d}) Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'den görüldüğü gibi, X_0/V_0 oranlarının artırılması ile aktif yüzey alanı arttığından adsorblanmadan kalan nikel(11) iyon derişimleri azalmaktadır. Ayrıca, nikel(11) iyonları için deneysel biyosorbsiyon denge derişimleri hem Freundlich hem de Langmuir modellerinden hesaplanan değerleri ile uyum içerisindedir.

Tablo 1. Nikel(11) iyonlarının *C. crispata*'ya adsorpsiyonunda farklı başlangıç pH ($t=25^\circ\text{C}$) ve sıcaklık değerlerinde ($\text{pH}=5.0$) Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($X_0=1.0\text{g/L}$, karıştırma hızı= 150rpm)

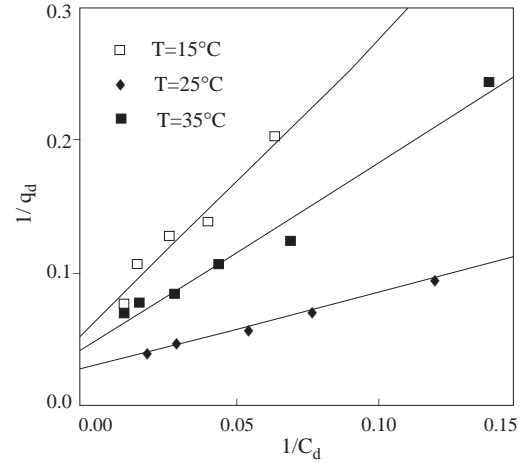
pH	Freundlich Sabitleri			Langmuir Sabitleri		
	K_f	n	r^2	Q^0	b	r^2
3.0	2.375	1.605	0.971	46.73	0.0265	0.913
4.0	3.074	1.700	0.964	51.02	0.0289	0.979
5.0	3.543	1.724	0.987	52.35	0.0341	0.990
6.0	1.975	1.541	0.990	45.71	0.0224	0.994
T($^\circ\text{C}$)	K_f	n	r^2	Q^0	b	r^2
15	1.165	1.766	0.970	20.83	0.0217	0.951
25	3.543	1.724	0.987	52.35	0.0341	0.990
35	2.000	1.770	0.917	28.60	0.0245	0.973



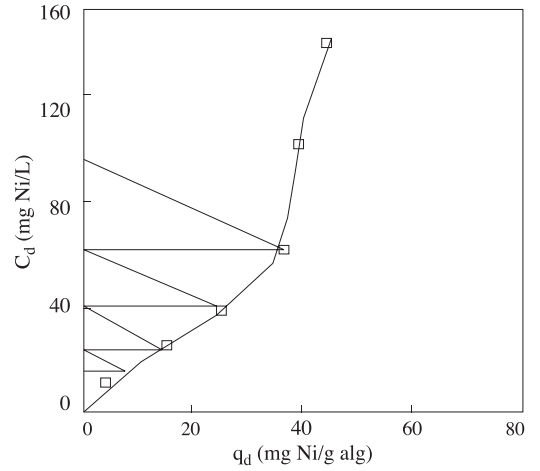
Şekil 9. Farklı sıcaklık değerlerinde Freundlich modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermeleri ($X_0=1.0\text{g/L}$, $\text{pH}=5.0$, Karıştırma hızı = 150rpm)

İki kademeli kesikli kaptaki adsorbsiyonda, birinci ve ikinci kademelerin denge metal iyon derişimleri deneysel denge ve işletme doğrusu kullanılarak da bulunabilir. Birinci kademeyi terkeden çözeltideki denge metal iyon derişimini tayin etmek için, deneysel denge (q_d, C_d) grafiğinde başlangıç metal iyon

derişimi (C_0) ordinat üzerinde ($q_0 = 0.0, C_0$) işaretlenir. Daha sonra $X_0/V_0=-1.0$ eğimli ve (q_0, C_0) noktasından geçen işletme doğrusu çizilir. Denge eğrisi ile işletme doğrusunun kesim koordinatlarının (q_{1d}, C_{1d}) ordinat değeri C_{1d} 'yi verir. İkinci kademe sonundaki denge metal iyon derişimini bulmak için, C_{1d} değeri ordinat üzerinde işaretlenir, $X_0/V_0=-1.0$ eğimli ve (q_0, C_{1d}) noktasından geçen işletme doğrusu çizilir. Denge eğrisi ile işletme doğrusunun kesim koordinatlarının ordinat değeri C_{2d} 'yi verir. Aynı yöntemle üçüncü ve dördüncü kademeyi terkeden akımdaki denge metal iyon derişimleri de bulunabilir.



Şekil 10. Farklı sıcaklık değerlerinde Langmuir modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermeleri ($X_0=1.0\text{g/L}$, $\text{pH}=5.0$, Karıştırma hızı = 150rpm)



Şekil 11. Nikel(11) iyonlarının kademeli kesikli kaptaki adsorbsiyonunda denge eğrisi ve işletme doğruları ($C_0=103.0\text{g/L}$, $\text{pH}=5.0$, $X_0/V_0 = -1.0$, Karıştırma hızı = 150rpm , $T=25^\circ\text{C}$.)

Optimum pH ve 25°C’de nikel(11) iyonları için deneysel denge eğrisi Şekil 11’de verilmiştir. Başlangıç nikel (11) iyon derişiminin $C_0=103$ mg/L ve $X_0/V_0=-1.0$ değeri için, birinci ve ikinci kademeyi terkeden akımlardaki denge metal iyon derişimleri sırasıyla $C_{1d}=65.0$ ve $C_{2d}=39.0$ mg/L olarak be-

lirlendi. Bu değerler, Tablo 2’de verilen aynı koşullardaki deneysel ve modellerden hesaplanmış denge değerleri(*) ile uyum içerisinde. Bu yöntemlerle, belirli X_0/V_0 oranında, istenilen arıtma için gerekli kademe sayısı da bulunabilir.

Tablo 2. Nikel(11) iyonlarının *C.crispata*’ya iki kademeli adsorpsiyonunda herbir kademede deneysel ve izoterm modellerinden hesaplanan denge metal iyon derişimleri ($K_f=3.543$, $n=1.724$, $Q^0=52.35$ mg/g alg, $b=0.0341$ L/g)

x_0/V_0	C_0	Deneysel		Freundlich		Lang muir	
		C_{1d}	C_{2d}	C_{1d}	C_{2d}	C_{1d}	C_{2d}
0.50	51.0	38.0	26.0	35.95	24.60	35.73	23.96
0.75	51.0	31.0	17.5	30.5	16.85	29.96	16.06
1.00	52.0	27.0	10.0	27.7	12.4	26.94	11.87
1.50	51.0	18.8	6.50	20.55	5.81	19.57	6.08
2.00	51.5	14.5	2.20	16.10	2.95	15.42	3.69
0.50	95.0	75.0	59.0	73.5	55.5	76.11	58.66
0.75	96.0	68.0	47.5	66.0	42.5	68.51	44.78
1.00*	103.0	65.3	40.3	64.0	36.0	66.65	37.33
1.50	95.0	49.0	22.0	46.5	18.0	46.75	17.45
2.00	96.0	40.0	14.5	38.0	10.5	37.35	10.25

Semboller

- b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (L/mg)
- C_{ad} : Herhangi bir zamanda adsorblanan metal iyon derişimi (mg/L)
- C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyon derişimi (mg/L)
- C_{1d}, C_{2d} : Birinci ve ikinci reaktörü terkeden denge metaliyon derişimi (mg/L)
- C_0 : Başlangıçtaki metal iyon derişimi (mg/L)
- K_f : Adsorpsiyon kapasitesi
- n : Adsorpsiyon şiddeti

- q_d : Dengede birim alg kütlelerinde adsorblanan metal miktarı (mg Ni/g alg)
- q_{1d}, q_{2d} : Herbir reaktörde denge birim alg kütlelerinde adsorblanmış metal miktarı (mg Ni/g alg)
- Q^0 : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için algin birim kütlelerinde adsorplanan metal miktarı (mg Ni/g alg)
- r^2 : regresyon katsayısı
- r_{ad} : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg Ni/g alg. dk)
- t : Zaman (dk)
- V_0 : Herbir reaktörün hacmi (L)
- X_0, X_1 : Herbir reaktördeki alg miktarı (g)

Kaynaklar

Carberry, J.J., “Chemical and Catalytic Reaction Engineering”, Mc-Graw Hill, USA, 1976.
 Haywaard, D.O., Trapnell, B.M.W., “Chemisorption”, 2th ed., London Butterworths, 1964.
 Khummongkol, D., Canterford, G.S., Fryder, C., Accumulation of Heavy Metals in Unicellular Al-

gae”, Biotechnology and Bioengineering, 24, 2643-2660, 1982.
 Kuyucak, N., Volesky, B., “Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions”, 37 th Canadian Chemical Engineering Conference Proceedings, 283-286, 1987.

Kuyucak, N., Volesky, B., "Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions", *Biotechnology Letters*, 10, 147, 1988.

Kuyucak, N., Volesky, B., "The mechanism of cobalt biosorption", *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 823-831, 1989.

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P., "Unit Operations of Chemical Engineering", 5th ed., McGraw-Hill, USA, 1993.

Peterson, J.N., Brian, H.D., Scott, C.D., Blankinship, S.I., "Size changes associated with metal adsorption onto modified bone", *Biotechnology and Bioengineering*, 38, 923-928, 1991.

Sağ, Y., Özer, D., Kutsal, T., "A comparative study of the biosorption of lead(II) ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*", *Process Biochemistry*, 30(2), 169-174, 1995.

Shumate, S.E., Standberg, G.W., Parrott, J.R., "Biological removal of metal ions from aqueous process streams", *Biotechnology and Bioengineering*, 30(2), 169-174, 1995.

Ting, Y.P., Lawson, F., Prince, I.G., "Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: I. Individual ion species", *Biotechnology and Bioengineering*, 34, 990-999, 1989.

Treybal, R.E., "Mass Transfer Operations", McGraw-Hill, Tokyo, 1981.

Tsezos, M., Volesky, B., "Biosorption of uranium and thorium", *Biotechnology and Bioengineering*, 23, 583-604, 1981.

Tsezos, M., Noh, S.H., Baird, M., "A batch reactor mass transfer kinetic model for immobilised biomass biosorption", *Biotechnology and Bioengineering*, 32, 545-553, 1988.